

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-015744

(43)Date of publication of application : 18.01.2002

---

(51)Int.Cl.

H01M 4/90

B01J 31/28

H01M 4/92

H01M 8/10

---

(21)Application number : 2000-199447

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.2000

(72)Inventor : TERASONO SHINJI  
YOSHITAKE MASARU  
YANAGISAWA EIJI

---

### (54) SOLID POLYMER FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid polymer fuel cell that has an excellent cathode polarization property and enables to obtain a high battery output.

SOLUTION: The solid polymer fuel cell comprises an anode, a cathode and a polymer electrolyte membrane arranged between the anode and the cathode, and the cathode comprises a gas dispersing layer and a catalyst layer arranged between the gas dispersing layer and the polymer electrolyte layer. The catalyst layer contains a precious metal catalyst selected from a group made of platinum and platinum alloy and a metal complex containing iron or chrome, and the content of the metal complex is 1-40 mol% of the combined quantity of the metal complex and the precious metal catalyst.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the polymer electrolyte fuel cell equipped with the polyelectrolyte film arranged between an anode, a cathode, and said anode and said cathode. Said cathode A gaseous diffusion layer, The catalyst bed arranged between gaseous diffusion layers and said polyelectrolyte film concerned, The precious metal catalyst chosen from the group which consists of preparation \*\*\*\*\*, platinum, and a platinum alloy, and the metal complex containing iron or chromium contain in said catalyst bed. And said metal complex 1-40-mol% of the total amount of the metal complex and said precious metal catalyst concerned -- the polymer electrolyte fuel cell characterized by being contained.

[Claim 2] The polymer electrolyte fuel cell according to claim 1 characterized by being at least one sort chosen from the group which said metal complex becomes from the derivative of the derivative of a metallocene, a halogen content metallocene, and a halogen content metallocene, a halogen content phthalocyanine, and a halogen content phthalocyanine.

[Claim 3] The polymer electrolyte fuel cell according to claim 1 or 2 characterized by containing in said catalyst bed the perfluorocarbon polymer which has a sulfonic group.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a polymer electrolyte fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] The product by the cell reaction is water theoretically, and the fuel cell attracts attention as a clean generation-of-electrical-energy system which does not almost have an adverse effect to earth environment.

[0003] especially the polymer electrolyte fuel cell that has the polyelectrolyte film -- (1) -- the cell property improved by leaps and bounds by using the catalyst support carbon covered with that the polyelectrolyte film which has high ion conductivity was developed, (2) polyelectrolyte film, congener, or ion-exchange resin (polyelectrolyte) of a different kind as a component of an electrode catalyst bed, and having come to attain three-dimension-ization of the reaction site in the so-called catalyst bed etc. And in addition to the ability to acquire such a high cell property, since the formation of small lightweight is easy, as for the polymer electrolyte fuel cell, the utilization as migration cars, such as an electric vehicle, a power source of a small cogeneration system, etc. is expected.

[0004] And the polymer electrolyte fuel cell by which current examination is carried out Since the operating temperature field is generally as low as 50-120 degrees C and cannot use the exhaust heat easily due to constraint of heat-resistant [ of the polyelectrolyte film ], ion conductivity, etc. The engine performance which can obtain high generation efficiency and high output density especially under the high actuation condition of rates of cathode reaction gas utilization, such as rates of anode reaction gas utilization, such as pure hydrogen, and air, is demanded towards the utilization.

[0005] Usually, the electrode of the gaseous diffusion nature used for a polymer electrolyte fuel cell consists of a catalyst bed containing the catalyst support carbon covered with the above-mentioned ion-exchange resin, and a gaseous diffusion layer which collects an electron while supplying reactant gas to this catalyst bed. And in a catalyst bed, the opening section which consists of very small pore formed between the aggregated particles of the carbon used as a component or between the Miyoshi particles exists, and the opening section concerned is functioning as diffusion passage of reactant gas. Moreover, as the above-mentioned catalyst, the precious metal catalyst of stable platinum, a platinum alloy, etc. is usually used into ion exchange resin.

[0006] And the hydrogen content gas (fuel gas) generated by carrying out steam reforming of a methanol or a hydrocarbon system Hara fuel called natural gas is used for a polymer electrolyte fuel cell as anode reaction gas, for example, oxygen content gas, such as air, is used for it as cathode reaction gas. In this case, in an anode, in a cathode, the electrode reaction shown, respectively advances at following (2) ceremony, all the cell reactions shown in (4) types as a whole advance at it, and electromotive force occurs at it at the following (3) types.

$H_2 \rightarrow 2H^{++} + 2e^-$  -- (2)

$(1/2) O_2 + 2H^{++} + 2e^- \rightarrow H_2O$  -- (3)

$H_2 + (1/2) O_2 \rightarrow H_2O$  -- (4)

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the conventional polymer electrolyte fuel cell, since the activation overvoltage of the oxygen reduction reaction shown by (3) formulas as compared with the activation overvoltage of the hydro acid-ized reaction shown by the above-mentioned (2) formula was very large, there was a problem that a high cell output could not be obtained.

[0008] This invention is made in view of the technical problem which the above-mentioned conventional

technique has, has the outstanding cathodic polarization property, and aims at offering the polymer electrolyte fuel cell which can obtain a high cell output.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention persons reached [ that the polarization property in a cathode can be raised, and ] a header and this invention by making the metal complex which has the iron or chromium of the specified quantity in addition to the metal catalyst chosen from the group which becomes the catalyst bed of a cathode from platinum and a platinum alloy contain, as a result of repeating research wholeheartedly in order to attain the above-mentioned object.

[0010] This invention is the polymer electrolyte fuel cell equipped with the polyelectrolyte film arranged between an anode, a cathode, and an anode and a cathode. A cathode Then, a gaseous diffusion layer, The precious metal catalyst chosen from the group which is equipped with the catalyst bed arranged between gaseous diffusion layers and polyelectrolyte film concerned, and consists of platinum and a platinum alloy, the metal complex containing iron or chromium contains in said catalyst bed -- having -- \*\*\*\* -- and a metal complex -- 1-40-mol% of the total amount of the metal complex and a precious metal catalyst concerned -- the polymer electrolyte fuel cell characterized by being contained is offered.

[0011] thus, the metal complex which have the iron or chromium contain in the catalyst bed of a cathode -- the total amount of the metal complex and said precious metal catalyst concerned -- receive -- 1-40-mol % -- by make it contain, it become possible to be able to reduce effectively the activation overvoltage of the oxygen reduction reaction of the cathode show by (3) formulas, consequently for the polarization property of a cathode to improve, and to obtain a high cell output. Thus, although the detailed reaction mechanism which can reduce the activation overvoltage of the oxygen reduction reaction of a cathode by making the metal complex which has iron or chromium contain in a cathode catalyst bed is not solved for example, the condition (the case of iron -- for example, the condition of +2 and +3 --) that the iron or chromium used as the main metallic element of a metal complex has the two stable oxidation numbers in the complex concerned chromium -- a case -- for example, -- + -- three -- + -- six -- a condition -- taking -- things -- possible -- this -- a complex -- inside -- a core -- a metal -- an atom -- redox (redox) -- a property -- a precious metal catalyst -- a top -- happening -- (-- three --) -- a formula -- oxygen -- reduction -- a reaction -- setting -- oxygen -- activation -- contributing -- a reaction -- promoting -- \*\*\*\* -- since -- it is -- \*\* -- thinking -- having .

[0012] If the rate of the amount of substance of a metal complex to the total amount [a mol] of a metal complex and said precious metal catalyst becomes less than [ 1 mol % ] here Since the content of the metal complex which has iron or chromium to the content of the precious metal catalyst chosen from the group which consists of platinum and a platinum alloy decreases remarkably It becomes difficult it to become difficult to fully acquire a reaction facilitatory effect to the oxygen reduction reaction for which the reaction based on the redox of the central metal of a metal complex advances on a precious metal catalyst, consequently to reduce the activation overvoltage of the oxygen reduction reaction of a cathode effectively. On the other hand, if the rate of the above-mentioned metal complex exceeds 40-mol %, it will become difficult for the electric resistance of the catalyst bed of a cathode to increase and for the metal complex of this invention to obtain sufficient cell voltage, since itself is an insulator. Moreover, as for the rate of the above-mentioned metal complex, it is more desirable from the same viewpoint as the above that it is [ 10-30 mol ] %.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the suitable operation gestalt of the polymer electrolyte fuel cell of this invention is explained to a detail. The fuel cell of this invention generates electrical energy according to the electrochemical reaction using anode reaction gas and cathode reaction gas.

[0014] This fuel cell consists of a plate-like unit cell and two separators arranged at the both sides of a unit cell. Furthermore, the unit cell consists of a cathode, an anode, and polyelectrolyte film that has proton conductivity. By using the electrode active material described previously, in an anode, the electrode reaction shown in (3) types in a cathode, respectively advances at (2) ceremony, all the cell reactions shown in (4) types as a whole advance at it, and electromotive force generates this fuel cell at it.

[0015] Each the cathode and anode which are a gas diffusion electrode consist of a gaseous diffusion layer and a catalyst bed formed on these gaseous diffusion layers.

[0016] About the fuel gas or air supplied to the single cel, gaseous diffusion layers are smooth to a catalyst bed side, and a thing which bears the role which emits outside the role and produced water which make the charge produced by the electrode reaction shown in (2) and (3) types in each catalyst bed emit to the exterior of a single cel, a unconverted gas, etc. while supplying homogeneity. As a component of a gaseous diffusion

layer, the porous body (for example, the carbon cross and carbon paper with which the layer which consists of a water repellent agent and carbon powder was formed in the front face) which has electronic conduction nature is used, for example.

[0017] The cathode catalyst bed of a fuel cell serves as a reaction field from which the electrode reaction shown in (3) types occurs. The cathode catalyst bed is constituted considering the catalyst support carbon particle preferably covered with ion-exchange resin as a subject, and the precious metal catalyst chosen from the group which consists of platinum and a platinum alloy further, and the metal complex which has iron or chromium contain it. and the inside of a cathode catalyst bed -- setting -- a metal complex -- 1-40-mol% of the total amount of the metal complex and a precious metal catalyst concerned -- it is contained. When fulfilling this condition, the overvoltage of the oxygen reduction reaction shown by (3) formulas in a catalyst bed can fully be reduced. Therefore, especially, the polarization property in the turf ERU field of a cathode will improve, and, as a result, a cell output will improve.

[0018] that whose operating temperature of a polymer electrolyte fuel cell is 100 degrees C or less as a precious metal catalyst contained in a catalyst bed in many cases, the platinum which is excellent in labile and stability since the ion exchange resin which usually contains in a catalyst bed and covers a catalyst particle is strong acid nature in many cases, or a platinum alloy -- a particle is used preferably. Moreover, the alloy (an intermetallic compound is also included) of the one or more sorts of metals and platinum which are chosen from the group which consists of gold, cobalt, chromium, nickel, iron, molybdenum, a tungsten, aluminum, silicon, a rhenium, zinc, and tin as a platinum alloy can be used.

[0019] As a raw material compound containing addition metallic elements other than the platinum at the time of manufacturing this platinum alloy, there are alkoxides, such as halogenides, such as a chloride of the above-mentioned element and a bromide, a methoxide, and ethoxide, an oxide, a nitrate, a sulfide, etc., and it can be used broadly. As for the approach of alloying processing, it is desirable to heat-treat at the temperature of 600-900 degrees C, and to attain alloying under an inert gas ambient atmosphere.

[0020] In order to acquire high activity, as for the particle diameter of a platinum particle or a platinum alloy, it is desirable that it is 1-20nm. The grain child whose particle diameter is less than 1nm causes condensation, or the dissolution and a re-deposit easily, and particle buildup takes place. On the other hand, since surface area will become small relatively to the amount of the precious metal catalyst used if particle diameter exceeds 20nm, sufficient catalytic activity cannot be acquired. Moreover, as for the particle diameter of a platinum particle or a platinum alloy, it is more desirable from such a viewpoint that it is 1.2-5nm.

[0021] Moreover, as for a precious metal catalyst, being supported by carbon support is desirable, and it is desirable that the mass of the precious metal catalyst over all the catalyst mass to which the amount of support of a precious metal catalyst doubled support with the precious metal catalyst in this case is 20 - 70%. This value cannot become inadequate [ the amount of the precious metal catalyst in each catalyst bed ] for it to be less than 20%, and sufficient cell voltage cannot be obtained in a high current density field. Moreover, since the amount of support of a catalyst metal is high even if it uses support with a big specific surface area when this value exceeds 70%, there is a possibility that activity may fall that it is easy to cause the condensation between catalyst metals.

[0022] When using a platinum alloy as a precious metal catalyst, as for the presentation, it is desirable that platinum is [ 30 to 90 atom % and the metal to alloy ] ten to 70 atom %. If platinum becomes under 30 atom %, the inclination for the activity of an oxygen reduction reaction to fall will become large. The inclination for the rate of the metal which will be alloyed on the other hand if platinum exceeds 90 atom % to decrease, and for it to become impossible to acquire the effectiveness by alloying becomes large. Furthermore, a known carbon ingredient can be used as carbon support of a catalyst. Especially, carbon black, activated carbon, etc., such as channel black, furnace black, thermal black, and acetylene black, are used preferably.

[0023] It is desirable that it is the compound of the phthalocyanine system which contains the compound or halogen containing a halogen of a metallocene system as a metal complex which, on the other hand, has the iron or chromium used in the polymer electrolyte fuel cell of this invention, and it is more desirable that it is at least one sort chosen from the group which consists of a derivative of the derivative of a metallocene, a halogen content metallocene, and a halogen content metallocene, a halogen content phthalocyanine, and a halogen content phthalocyanine. In addition, in this description, a ferrocene, clo MOSEN, etc. are indicated to be "metallocenes", a "halogen content metallocene" shows the metallocene containing a halogen atom, and a "halogen content phthalocyanine" shows the phthalocyanine containing a halogen atom. For example, as a halogen content metallocene or its derivative, a fluorination ferrocene, fluorination clo MOSEN, a

chlorination ferrocene, chlorination clo MOSEN, etc. are mentioned, and a hexa deca KURORU iron (II) phthalocyanine, a fluorination iron (II) phthalocyanine, etc. are mentioned as a halogen content phthalocyanine or its derivative.

[0024] On the other hand, the anode catalyst bed of a fuel cell is also constituted by catalyst support carbon with the big surface area preferably covered with ion-exchange resin. The catalyst bed of an anode bears the role which advances electrode reaction shown in the above-mentioned (2) formula. Since the overvoltage of the hydro acid-ized reaction in the anode expressed with (2) types is very small when platinum is used as a precious metal catalyst, the catalyst bed of an anode does not need to apply the same configuration as the catalyst bed of a cathode, and especially the structure is not limited.

[0025] Moreover, as mentioned above, it is desirable that ion exchange resin is contained in the catalyst bed of a cathode and an anode, and the catalyst is covered with this resin, and the resin which constitutes the ion exchange resin concerned and the polyelectrolyte film has the desirable perfluorocarbon polymer (henceforth a sulfonic acid type perfluorocarbon polymer) which has a sulfonic group. A sulfonic acid type perfluorocarbon polymer enables stable and prompt proton conduction chemically in a catalyst bed for a long period of time. The above-mentioned sulfonic acid type perfluorocarbon polymer has the desirable copolymer which consists of a polymerization unit (the integer of 1-12 and p of the integer of 0-3 and n is [ m ] 0 or 1 among a formula, and Z is F or CF<sub>3</sub>) based on the fluoro vinyl compound expressed in CF<sub>2</sub>=CF-(OCF<sub>2</sub>CFZ) m-Op-(CF<sub>2</sub>) n-SO<sub>3</sub>H as the polymerization unit based on tetrafluoroethylene.

[0026] As a desirable example of the above-mentioned fluoro vinyl compound, the compound of (i) - (iv) is mentioned below. However, among the following type, in the integer of 1-8, and r, the integer of 1-8 and s show the integer of 1-8, and t shows [ q ] the integer of 1-3.

CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>q</sub>SO<sub>3</sub>H (i)

CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O(CF<sub>2</sub>)<sub>r</sub>SO<sub>3</sub>H (ii)

CF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>)<sub>s</sub>SO<sub>3</sub>H (iii)

CF<sub>2</sub>=CF(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>))<sub>t</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H (iv)

[0027] In addition, as long as the polymerization unit based on a fluorine-containing olefin or perfluoro (alkyl vinyl ether), such as hexafluoropropylene, is below 25 mass % of the polymerization unit based on tetrafluoroethylene, it replaces the polymerization unit based on tetrafluoroethylene, and may be included in the above-mentioned copolymer.

[0028] Furthermore, when it contains in the catalyst bed of an anode and a cathode, as for the ion exchange capacity (hereafter referred to as AR) of ion exchange resin, it is desirable that they are 0.8 - 1.6 milliequivalent / g desiccation resin (hereafter referred to as meq./g). Generally, ion exchange resin has such high water content that AR is large. And in connection with this, the ion conductivity of ion exchange resin becomes large. When AR of ion exchange resin becomes under 0.8meq(s)/g, in order that reaction sites may decrease in number remarkably, there is an inclination it to become difficult to obtain sufficient cell output. On the other hand, if AR of ion exchange resin exceeds 1.6meq(s)/g, it will increase, the wastewater nature in a catalyst bed will fall, and flooding will become easy to generate the consistency of the ion exchange group in ion exchange resin. As for AR of the ion exchange resin contained in the catalyst bed, it is more desirable from the same viewpoint as the above that it is 1.0-1.4meq./g.

[0029] Moreover, as for both the thickness of each catalyst bed of a cathode and an anode, it is desirable that it is 80 micrometers or less. If the thickness of a catalyst bed exceeds 80 micrometers, while the gaseous diffusion nature in a catalyst bed falls remarkably, proton conduction resistance will increase, in a cathode, an oxygen reduction reaction overvoltage will become large, a hydro acid-ized reaction overvoltage will become large in an anode, and the inclination for a cell output to decline will become large.

[0030] In addition, each catalyst bed of an anode and a cathode may be made to contain a water repellent agent if needed. Since the wastewater nature in a catalyst bed can be raised and the depressor effect of flooding increases, especially the thing made to contain a water repellent agent in a catalyst bed is desirable. However, since a water repellent agent is an insulator, the amount is so desirable that it is little, and the addition has desirable 0.01 - 15 mass %. As such a water repellent agent, meltable fluorine-containing resin etc. can be used for polytetrafluoroethylene (henceforth PTFE), or a solvent.

[0031] Especially the formation approach of a cathode and an anode that consists of such a gaseous diffusion layer and a catalyst bed is not limited, and is manufactured according to the following formation approaches.

[0032] First, catalyst support carbon is prepared. For example, as a salt of a platinum compound, while dissolving or distributing a metal complex in the water solution of chloroplatinic acid, or water/alcoholic solvent etc., carbon support, such as carbon black, is distributed. At this time, in alloying platinum, it also

adds the raw material compound containing the alloying element for alloying. Next, heating churning is performed and the above-mentioned compound is made to stick to carbon support. If required, pH in a solution is made into an alkali side, and it will be made to precipitate on carbon support, using an alloying element as a hydroxide etc. Furthermore, filtration of carbon which made the catalyst support, washing, and desiccation are performed suitably. And after performing reduction processing to a catalyst support carbon particle with hydrogen gas etc., an electrode catalyst is acquired by heat-treating under inert gas ambient atmospheres, such as helium, an argon, and nitrogen.

[0033] Next, the liquid (henceforth catalyst bed formation ink) dissolved or distributed to ion-exchange resin, catalyst support carbon, and a solvent is prepared. In case a catalyst bed is formed, this catalyst bed formation ink is made to contain further the metal complex which has iron or chromium here. Moreover, the desirable range changes with formation approaches of an electrode, and the thing of the viscosity range large from the thing of the shape of dispersion liquid which is dozens cP extent to the thing of the shape of a paste of 20,000cP extent can be used for the viscosity of the above-mentioned catalyst bed formation ink. In order to adjust viscosity, the thickener and the diluent solvent may be contained in catalyst bed formation ink.

[0034] Next, by the fuel spray, spreading, and filtration imprint, the catalyst bed which has predetermined structure on the material-list side used as the polyelectrolyte film or a gaseous diffusion layer is formed in the material-list side which serves as gaseous diffusion layers, such as a carbon cross by which the layer which consists of polyelectrolyte film, or a water repellent agent and carbon was formed in the front face, in this catalyst bed formation ink so that thickness may become homogeneity.

[0035] Next, junction into the ingredient used as the polyelectrolyte film in which the catalyst bed was formed, and a gaseous diffusion layer, or junction into the ingredient used as the polyelectrolyte film and the gaseous diffusion layer in which the catalyst bed was formed is performed. A hotpress and a roll press may perform above both junction. At this time, both may be joined by un-heating using special adhesives as indicated by JP,7-220741,A etc. Moreover, after forming a catalyst bed by spreading etc. on base material plates, such as PTFE prepared beforehand and polyethylene terephthalate, the so-called replica method which imprints this with a hotpress on the polyelectrolyte film may be used. Thus, a cathode, an anode, and a unit cell are completed.

[0036] As mentioned above, although the suitable operation gestalt of this invention was explained to the detail, this invention is not limited to the above-mentioned operation gestalt.

[0037] That is, in the above-mentioned operation gestalt, although the polymer electrolyte fuel cell which has the configuration of only a unit cell was explained, the polymer electrolyte fuel cell of this invention is not limited to this, and may have the so-called stack structure which carried out two or more laminatings of the unit cell. Moreover, in the above-mentioned operation gestalt, although the so-called electrode and film zygote were explained as a unit cell, the polymer electrolyte fuel cell of this invention is not limited to this.

[0038] Furthermore, in the above-mentioned operation gestalt, although the polymer electrolyte fuel cell in the case of using the gas which uses hydrogen as a principal component as anode reaction gas was explained, the polymer electrolyte fuel cell of this invention may be the thing of a configuration of it not being limited to this and introducing methanol gas into an anode directly as anode reaction gas for example.

[0039]

[Example] Although an example and the example of a comparison are given and the content of the polymer electrolyte fuel cell of this invention is explained in more detail hereafter, this invention is not limited to these examples. In addition, the rate of the amount of substance of a metal complex to the total amount of the metal complex in which the description of the catalyst bed of a cathode is shown, and said precious metal catalyst is shown in a table 1 about the polymer electrolyte fuel cell of the example shown below and the example of a comparison.

[0040] (Example 1) The unit cell of an example 1 was produced with the procedure explained below. First, ferrocene 0.1g was distributed as catalyst bed formation ink A in 8g of 6% ethanol solutions of the copolymer which consists of a polymerization unit based on the tetrafluoroethylene whose AR is 1.1meq (s)/g, and a polymerization unit based on  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ , and the liquid added while agitating 40 mass % platinum support carbon 1.4g and 8g of ion exchange water there was prepared.

[0041] Next, 300 micrometers in thickness which carried out the weather strip of the water-repellent carbon cross (fiber textile fabrics) in the water-repellent carbon powder layer (mixture of carbon black and PTFE) were also prepared as a gaseous diffusion layer of a cathode. Moreover, the ion exchange membrane (trade name: the deflection myon HR, the Asahi Glass Co., Ltd. make, AR=1.10meq./g, 50.0 micrometers of desiccation thickness) which consists of a sulfonic acid type perfluorocarbon polymer was prepared as polyelectrolyte film. Furthermore, as an anode, the commercial gas diffusion electrode (trade name: ELAT,

the product made from E-TEK, amount of support;0.50 mg/cm<sup>2</sup> of platinum, thickness;400micrometer) was prepared.

[0042] Next, the gas diffusion electrode which applies, was made to dry the catalyst bed formation ink A for catalyst bed formation so that thickness may be set to 12.0 micrometers at the water-repellent carbon powder layer side of the above-mentioned carbon cross, and formed the catalyst bed was produced. Next, the produced gas diffusion electrode for cathodes was cut down so that an effective electrode surface product might be set to 2.25cm with an anode.

[0043] Next, the polyelectrolyte film was joined to the anode and cathode which were produced as mentioned above as follows, and the so-called electrode and film zygote were produced. That is, the field where the cathode and the anode were applied to catalyst bed formation ink was made to turn and counter inside, and it was made to join by performing a hotpress, where the polyelectrolyte film is put between them.

[0044] The amount of platinum support in a catalyst bed was 0.5 mg/cm<sup>2</sup> about the produced gas diffusion electrode for cathodes here, and the percentage of a ferrocene to the total amount of a ferrocene and a platinum catalyst was 16-mol %.

[0045] (Examples 2 and 3) The electrode and the film zygote which has the cathode catalyst bed structure shown in a table 1 like an example 1 were obtained except having used 100mg of clo MOSEN instead of the ferrocene about the example 2, and having used hexa deca KURORU iron (II) phthalocyanine 450mg instead of the ferrocene about the example 3.

[0046] (Examples 1-4 of a comparison) The electrode and the film zygote which has the cathode catalyst bed structure shown in a table 1 like an example 1 were obtained except having set the addition of a ferrocene to 5mg and 400mg about the example 1 of a comparison, and the example 2 of a comparison, respectively, and having not used a ferrocene about the example 3 of a comparison, but having used cobalt tetra-phenyl porphyrin 300mg instead of the ferrocene about the example 4 of a comparison.

[0047] [Cell characteristic test] Each unit cell (an electrode and film zygote) of the above-mentioned example 1 - an example 3, the example 1 of a comparison - the example 4 of a comparison was equipped with the separator, it considered as the measurement cel, and the cell characteristic test by the current interrupter method was performed using the current pulse generator (the Takasago factory company make, FK400L, and EX750L). The Measuring condition was made into operating temperature;80 degree C of hydrogen inlet pressure;0.15MPa, air induction inlet pressure;0.15MPa, and a measurement cel, measured the open-circuit voltage before actuation, and measured the electrical potential difference between terminals of each (after [ of measurement initiation ] about 250 minutes) measurement cel in early stages of starting at the time of considering as current density;0.2 A/cm<sup>2</sup> and 1.0 A/cm<sup>2</sup> after that. In addition, in this actuation condition, the hydrogen utilization factor adjusted [ the air utilization rate ] the flow rate of hydrogen gas and air as 40% 70%.

[A table 1]

	カソード触媒層			電池特性		
	貴金属触媒	金属錯体	{金属錯体の物質質量/ (金属錯体の物質質量+ 貴金属触媒の物質質量)} × 100 (モル%)	開回路 電圧 /mV	起動初期の 電池電圧 /mV at 0.2A/cm <sup>2</sup>	起動初期の 電池電圧 /mV at 1.0A/cm <sup>2</sup>
実施例 1	Pt	フェロセン	16.0	960	790	620
実施例 2	Pt	クロモセン	16.0	960	780	600
実施例 3	Pt	ヘキサデカク ロル鉄(II)フ タロシアニン	12.0	970	780	600
比較例 1	Pt	フェロセン	0.9	920	740	560
比較例 2	Pt	フェロセン	43.0	940	720	510
比較例 3	Pt	不使用	0.0	910	740	550
比較例 4	Pt	コバルトテト ラフェニルポ ルフィリン	13.0	920	740	550

[0048]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the polymer electrolyte fuel cell of this invention, the oxygen reduction reaction overvoltage in a cathode is fully reduced. Therefore, it has the outstanding cathodic polarization property and the polymer electrolyte fuel cell which can obtain a high cell output can be offered.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-15744

(P2002-15744A)

(43) 公開日 平成14年 1 月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 4/90		H 0 1 M 4/90	B 4 G 0 6 9
B 0 1 J 31/28		B 0 1 J 31/28	M 5 H 0 1 8
H 0 1 M 4/92		H 0 1 M 4/92	5 H 0 2 6
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-199447(P2000-199447)

(22) 出願日 平成12年 6 月30日 (2000. 6. 30)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番 1 号

(72) 発明者 寺園 真二

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 吉武 優

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外 2 名)

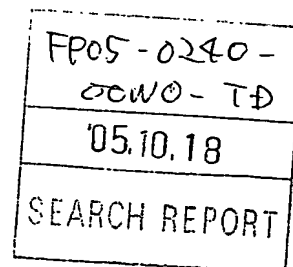
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 優れたカソード分極特性を有し、高い電池出力を得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置された高分子電解質膜とを備えた固体高分子型燃料電池であって、カソードが、ガス拡散層と、当該ガス拡散層と高分子電解質膜との間に配置される触媒層と、を備えており、白金及び白金合金からなる群から選ばれる貴金属触媒と、鉄又はクロムを含む金属錯体とが触媒層に含有されており、かつ、金属錯体は、当該金属錯体と貴金属触媒との含量の 1 ~ 4 0 モル % 含まれることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜とを備えた固体高分子型燃料電池であって、

前記カソードが、ガス拡散層と、当該ガス拡散層と前記高分子電解質膜との間に配置される触媒層と、を備えており、

白金及び白金合金からなる群から選ばれる貴金属触媒と、鉄又はクロムを含む金属錯体とが前記触媒層に含有されており、かつ、

前記金属錯体は、当該金属錯体と前記貴金属触媒との含量の1～40モル%含まれることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項2】 前記金属錯体が、メタロセン、ハロゲン含有メタロセン、ハロゲン含有メタロセンの誘導体、ハロゲン含有フタロシアニン、ハロゲン含有フタロシアニンの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項3】 前記触媒層には、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体が含まれることを特徴とする請求項1又は2に記載の固体高分子型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池に関する。

## 【0002】

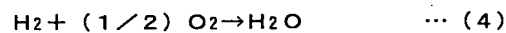
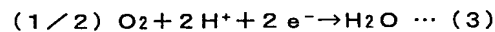
【従来の技術】燃料電池は、電池反応による生成物が原理的に水であり、地球環境への悪影響がほとんどないクリーンな発電システムとして注目されている。

【0003】特に、高分子電解質膜を有する固体高分子型燃料電池は、(1)高いイオン導電性を有する高分子電解質膜が開発されたこと、(2)高分子電解質膜と同種或いは異種のイオン交換樹脂(高分子電解質)で被覆した触媒担持カーボンを電極触媒層の構成材料として使用し、いわゆる触媒層内の反応サイトの3次元化が図られるようになったこと等によって、電池特性が飛躍的に向上した。そして、このような高い電池特性を得られることに加え、小型軽量化が容易であることから、固体高分子型燃料電池は、電気自動車等の移動車両や、小型コジェネレーションシステムの電源等としての実用化が期待されている。

【0004】そして、現在検討されている固体高分子型燃料電池は、その作動温度領域が高分子電解質膜の耐熱性やイオン伝導性等の制約により一般的に50～120℃と低く、その排熱を利用しにくいので、その実用化に向けて、特に、純水素等のアノード反応ガス利用率及び空気等のカソード反応ガス利用率の高い作動条件下において、高い発電効率、高い出力密度を得ることのできる性能が要求されている。

【0005】通常、固体高分子型燃料電池に使用されるガス拡散性の電極は、上記のイオン交換樹脂で被覆された触媒担持カーボンを含有する触媒層と、この触媒層に反応ガスを供給すると共に電子を集電するガス拡散層とからなる。そして、触媒層内には、構成材料となるカーボンの二次粒子間或いは三次粒子間に形成される微少な細孔からなる空隙部が存在し、当該空隙部が反応ガスの拡散流路として機能している。また、上記の触媒としては、イオン交換樹脂中において安定な白金、白金合金等の貴金属触媒が通常使用されている。

【0006】そして、固体高分子型燃料電池には、例えばメタノールや天然ガスといった炭化水素系原燃料を水蒸気改質して生成される水素含有ガス(燃料ガス)がアノード反応ガスとして用いられ、例えば空気等の酸素含有ガスがカソード反応ガスとして用いられる。この場合、アノードにおいては、以下の(2)式に、カソードにおいては以下の(3)式に、それぞれ示す電極反応が進行し、全体として(4)式に示す全電池反応が進行して起電力が発生する。



## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の固体高分子型燃料電池においては、上記(2)式で示される水素酸化反応の活性化過電圧に比較して(3)式で示される酸素還元反応の活性化過電圧が非常に大きいため、高い電池出力を得ることができないという問題があった。

30 【0008】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、優れたカソード分極特性を有し、高い電池出力を得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意研究を重ねた結果、カソードの触媒層に白金及び白金合金からなる群から選ばれる金属触媒に加えて所定量の鉄又はクロムを有する金属錯体を含有させることによりカソードにおける分極特性を向上させることができることを見出し、本発明に到達した。

40 【0010】そこで、本発明は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置された高分子電解質膜とを備えた固体高分子型燃料電池であって、カソードが、ガス拡散層と、当該ガス拡散層と高分子電解質膜との間に配置される触媒層と、を備えており、白金及び白金合金からなる群から選ばれる貴金属触媒と、鉄又はクロムを含む金属錯体とが前記触媒層に含有されており、かつ、金属錯体は、当該金属錯体と貴金属触媒との含量の1～40モル%含まれることを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供する。

【0011】このようにカソードの触媒層に含有されている鉄又はクロムを有する金属錯体が当該金属錯体と前記貴金属触媒との含量に対して1～40モル%含まれるようにすることにより、(3)式で示されるカソードの酸素還元反応の活性化過電圧を効果的に低減させることができ、その結果、カソードの分極特性が向上し高い電池出力を得ることが可能となる。このように鉄又はクロムを有する金属錯体をカソード触媒層中に含有させることによりカソードの酸素還元反応の活性化過電圧を低減させることができる詳細な反応機構は解明されていないが、例えば、金属錯体の中心金属元素となる鉄又はクロムが当該錯体中において安定な2つの酸化数を有する状態(鉄の場合は例えば+2と+3の状態、クロムの場合は例えば+3と+6の状態、)をとることが可能であり、この錯体中の中心金属原子のレドックス(redox)特性が貴金属触媒上で起こる(3)式の酸素還元反応において酸素の活性化に寄与し、反応を促進しているからであると考えられる。

【0012】ここで、金属錯体と前記貴金属触媒との含量[モル]に対する金属錯体の物質量の割合が1モル%未満となると、白金及び白金合金からなる群から選ばれる貴金属触媒の含有量に対して鉄又はクロムを有する金属錯体の含有量が著しく少なくなるので、金属錯体の中心金属のレドックスに基づく反応が貴金属触媒上で進行する酸素還元反応に対して反応促進効果を十分に得ることが困難となり、その結果、カソードの酸素還元反応の活性化過電圧を効果的に低減させることが困難となる。一方、上記の金属錯体の割合が40モル%を超えると、本発明の金属錯体はそれ自体が絶縁体であるので、カソードの触媒層の電気抵抗が増大し十分な電池電圧を得ることが困難となる。また、上記の金属錯体の割合は上記と同様の観点から10～30モル%であることがより好ましい。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の固体高分子型燃料電池の好適な実施形態について詳細に説明する。本発明の燃料電池は、アノード反応ガスと、カソード反応ガスとを利用した電気化学反応によって電気エネルギーを発生する。

【0014】この燃料電池は、平板状の単位セルと、単位セルの両側に配置された2つのセパレータとから構成されている。更に、単位セルは、カソードと、アノードと、プロトン伝導性を有する高分子電解質膜から構成されている。この燃料電池は、先に述べた電極活物質を使用することにより、アノードにおいては、(2)式に、カソードにおいては(3)式にそれぞれ示す電極反応が進行し、全体として(4)式に示す全電池反応が進行して起電力が発生する。

【0015】ガス拡散電極であるカソード及びアノードは、何れもガス拡散層と、これらのガス拡散層上に形成

された触媒層とからなる。

【0016】ガス拡散層は、単セルに供給された燃料ガス又は空気を触媒層側に円滑かつ均一に供給すると共に、それぞれの触媒層における(2)及び(3)式に示す電極反応によって生じる電荷を単セルの外部に放出させる役割や反応生成水や未反応ガス等を外部に放出する役割を担うものである。ガス拡散層の構成材料としては、例えば、電子伝導性を有する多孔質体(例えば、撥水化剤とカーボン粉末とからなる層が表面に形成されたカーボクロスやカーボンペーパー)が使用される。

【0017】燃料電池のカソード触媒層は、(3)式に示す電極反応が起こる反応場となる。カソード触媒層は、好ましくはイオン交換樹脂により被覆された触媒担持カーボン粒子を主体として構成されており、更に白金及び白金合金からなる群から選ばれる貴金属触媒と、鉄又はクロムを有する金属錯体とが含有されている。そしてカソード触媒層内において、金属錯体は当該金属錯体と貴金属触媒との含量の1～40モル%含まれている。この条件を満たすときに、触媒層においては(3)式で示される酸素還元反応の過電圧を十分に低減することができる。そのため、特にカソードのターフェル領域における分極特性が向上し、その結果電池出力が向上することになる。

【0018】触媒層中に含有される貴金属触媒としては、固体高分子型燃料電池の運転温度が100℃以下であることが多いことと、通常触媒層に含有され触媒粒子を被覆するイオン交換樹脂が強酸性であることが多いことから、反応活性及び安定性に優れる白金又は白金合金の好ましくは微粒子が使用される。また、白金合金としては、金、コバルト、クロム、ニッケル、鉄、モリブデン、タングステン、アルミニウム、ケイ素、レニウム、亜鉛、及びスズからなる群から選ばれる1種以上の金属と白金との合金(金属間化合物も含む)を使用することができる。

【0019】この白金合金を製造する際の白金以外の添加金属元素を含む原料化合物としては、上記元素の塩化物、臭化物などのハロゲン化物、メトキシド、エトキシドなどのアルコキシド、酸化物、硝酸塩、硫化物などがあり、幅広く使用することができる。合金化処理の方法は、不活性ガス雰囲気下において600～900℃の温度で熱処理を行い合金化を図ることが好ましい。

【0020】白金粒子又は白金合金の粒子径は、高活性を得るために1～20nmであることが好ましい。粒子径が1nm未満であると粒子が容易に凝集又は溶解・再析出を引き起こし粒子増大が起こる。一方、粒子径が20nmを超えると貴金属触媒の使用量に対して表面積が相対的に小さくなるので、十分な触媒活性を得ることができない。また、白金粒子又は白金合金の粒子径は、このような観点から、1.2～5nmであることがより好ましい。

10

20

30

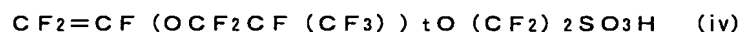
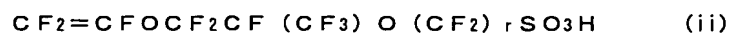
40

50

【0021】また、貴金属触媒はカーボン担体に担持されていることが好ましく、この場合、貴金属触媒の担持量は、貴金属触媒と担体を合わせた触媒全質量に対する貴金属触媒の質量が20～70%であることが好ましい。この値が20%未満であると各触媒層中の貴金属触媒の量が不十分となり高電流密度領域において十分な電池電圧を得ることができない。また、この値が70%を超えると比表面積の大きな担体を使用しても触媒金属の担持量が高いので触媒金属間での凝集を起し易く活性が低下する恐れがある。

【0022】貴金属触媒として白金合金を使用する場合、その組成は、白金が30～90原子%、合金化する金属が10～70原子%であることが好ましい。白金が30原子%未満となると酸素還元反応の活性が低下してしまう傾向が大きくなる。一方、白金が90原子%を超えると合金化する金属の割合が減少し合金化による効果を得ることができなくなる傾向が大きくなる。更に、触媒のカーボン担体としては既知のカーボン材料を使用することができる。特に、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックや活性炭などが好ましく使用される。

【0023】一方、本発明の固体高分子型燃料電池において使用される鉄又はクロムを有する金属錯体としては、ハロゲンを含有するメタロセン系の化合物又はハロゲンを含有するフタロシアニン系の化合物であることが好ましく、メタロセン、ハロゲン含有メタロセン、ハロゲン含有メタロセンの誘導体、ハロゲン含有フタロシアニン、ハロゲン含有フタロシアニンの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。なお、本明細書において「メタロセン」とはフェロセン、クロモセン等を示し、「ハロゲン含有メタロセン」とは、ハロゲン原子を含有するメタロセンを示し、「ハロゲン含有フタロシアニン」とは、ハロゲン原子を含有するフタロシアニンを示す。例えば、ハロゲン含有



【0027】なお、上記共重合体には、ヘキサフルオロプロピレン等の含フッ素オレフィン又はパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく重合単位が、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位の25質量%以下であればテトラフルオロエチレンに基づく重合単位と置き換わって含まれていてもよい。

【0028】更に、アノード及びカソードの触媒層に含有される場合、イオン交換樹脂のイオン交換容量(以下、ARとする)は0.8～1.6ミリ当量/g乾燥樹脂(以下、meq./gとする)であることが好ましい。一般に、イオン交換樹脂はARが大きいほど高い含

メタロセン又はその誘導体としては、フッ素化フェロセン、フッ素化クロモセン、クロル化フェロセン、クロル化クロモセン等が、ハロゲン含有フタロシアニン又はその誘導体としては、ヘキサデカクロル鉄(II)フタロシアニン、フッ素化鉄(II)フタロシアニン等が挙げられる。

【0024】一方、燃料電池のアノード触媒層も、好ましくはイオン交換樹脂により被覆された表面積の大きな触媒担持カーボンにより構成されている。アノードの触媒層は、上記(2)式に示す電極反応を進行させる役割を担う。貴金属触媒として白金を使用した場合(2)式で表されるアノードにおける水素酸化反応の過電圧は非常に小さいため、アノードの触媒層はカソードの触媒層と同様の構成を適用する必要はなくその構造は特に限定されない。

【0025】また、上述したようにカソード及びアノードの触媒層にはイオン交換樹脂が含まれ該樹脂により触媒が被覆されていることが好ましく、当該イオン交換樹脂及び高分子電解質膜を構成する樹脂はスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体(以下、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体という)が好ましい。スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体は、触媒層内において長期間化学的に安定でかつ速やかなプロトン伝導を可能にする。上記スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体は、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位と $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m-\text{O}-\text{p}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_3\text{H}$ で表されるフルオロビニル化合物に基づく重合単位(式中、mは0～3の整数、nは1～12の整数、pは0又は1であり、ZはF又は $\text{CF}_3$ である)とからなる共重合体が好ましい。

【0026】上記フルオロビニル化合物の好ましい例としては、以下(i)～(iv)の化合物が挙げられる。ただし、下記式中、qは1～8の整数、rは1～8の整数、sは1～8の整数、tは1～3の整数を示す。

【0029】また、カソード及びアノードのそれぞれの水率を有する。そして、これに伴ってイオン交換樹脂のイオン伝導性が大きくなる。イオン交換樹脂のARが0.8meq./g未満となると、反応サイトが著しく減少するため十分な電池出力を得ることが困難になる傾向がある。一方、イオン交換樹脂のARが1.6meq./gを超えると、イオン交換樹脂中のイオン交換基の密度が増大し、触媒層における排水性が低下してフラジリングが発生し易くなる。触媒層に含有されているイオン交換樹脂のARは、上記と同様の観点から、1.0～1.4meq./gであることがより好ましい。

【0029】また、カソード及びアノードのそれぞれの

触媒層の厚みはともに80 $\mu$ m以下であることが好ましい。触媒層の厚みが80 $\mu$ mを超えると、触媒層内のガス拡散性が著しく低下すると共にプロトン伝導抵抗が増大し、カソードにおいては酸素還元反応過電圧が大きくなり、アノードにおいては水素酸化反応過電圧が大きくなって電池出力が低下してしまう傾向が大きくなる。

【0030】なお、アノード及びカソードのそれぞれの触媒層には、必要に応じて撥水化剤を含有させてもよい。特に、触媒層中に撥水化剤を含有させることは、触媒層中の排水性を向上させることができ、フラッディングの抑制効果が高まるので好ましい。ただし、撥水化剤は絶縁体であるためその量は少量であるほど望ましく、その添加量は0.01~15質量%が好ましい。このような撥水化剤としては、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）や溶媒に可溶な含フッ素樹脂等が使用できる。

【0031】このようなガス拡散層と触媒層とからなるカソードとアノードの形成方法は特に限定されるものではなく、例えば、以下のような形成方法に従って製造される。

【0032】まず、触媒担持カーボンを調製する。例えば、白金化合物の塩として塩化白金酸の水溶液中又は水／アルコール系溶媒中などに、金属錯体を溶解又は分散させるとともにカーボンブラック等のカーボン担体を分散させる。このとき、白金を合金化する場合には合金化のための添加元素を含む原料化合物も添加する。次に、加熱攪拌を行い、上記の化合物をカーボン担体に吸着させる。必要であれば、溶液中のpHをアルカリ側とし、添加元素を水酸化物などとしてカーボン担体上に沈析させる。更に、触媒を担持させたカーボンのろ過、洗浄、乾燥を適宜行う。そして、触媒担持カーボン微粒子に水素ガス等により還元処理を施した後、ヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下で、熱処理を行うことにより電極触媒が得られる。

【0033】次に、イオン交換樹脂、触媒担持カーボン、溶媒に溶解又は分散した液（以下、触媒層形成インクという）を調製する。ここで、触媒層を形成する際にはこの触媒層形成インクに鉄又はクロムを有する金属錯体を更に含有させる。また、上記の触媒層形成インクの粘度は、電極の形成方法により好ましい範囲が異なり、数十cP程度の分散液状のものから2万cP程度のペースト状のものまで、広い粘度範囲のものが使用できる。粘度を調節するために、触媒層形成インクには増粘剤や希釈溶媒が含まれていてもよい。

【0034】次に、この触媒層形成インクを、高分子電解質膜、或いは撥水化剤とカーボンとからなる層が表面に形成されたカーボクロス等のガス拡散層となる材料表面に、噴霧、塗布、濾過転写によって、高分子電解質膜、或いはガス拡散層となる材料表面上に所定の構造を有する触媒層を厚さが均一になるように形成する。

【0035】次に、触媒層を形成した高分子電解質膜とガス拡散層となる材料との接合、或いは、高分子電解質膜と触媒層を形成したガス拡散層となる材料との接合を行う。上記の両者の接合は、例えば、ホットプレスやロールプレスにより行ってもよい。このとき、特開平7-220741号公報等に関示されているように、特殊な接着剤を用いて非加熱により両者を接合させてもよい。また、予め用意したPTFEやポリエチレンテレフタレートなどの基材平板上に触媒層を塗布等により形成した後、これを高分子電解質膜にホットプレスにより転写する、いわゆる転写法を用いてもよい。このようにして、カソード、アノード、及び単位セルが完成する。

【0036】以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【0037】すなわち、上記の実施形態においては、単位セルのみの構成を有する固体高分子型燃料電池について説明したが、本発明の固体高分子型燃料電池はこれに限定されるものではなく、単位セルを複数積層したいわゆるスタック構造を有するものであってもよい。また、上記の実施形態においては、単位セルとしていわゆる電極・膜接合体について説明したが、本発明の固体高分子型燃料電池はこれに限定されるものではない。

【0038】更に、上記の実施形態においては、アノード反応ガスとして水素を主成分とするガスを用いる場合の固体高分子型燃料電池について説明したが、本発明の固体高分子型燃料電池はこれに限定されるものではなく、例えば、アノード反応ガスとしてメタノールガスをアノードに直接導入する構成のものであってもよい。

【0039】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の固体高分子型燃料電池の内容を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下に示す実施例及び比較例の固体高分子型燃料電池について、カソードの触媒層の特徴を示す金属錯体と前記貴金属触媒との含量に対する金属錯体の物質量の割合を表1に示す。

【0040】（実施例1）実施例1の単位セルは、以下に説明する手順により作製した。まず、触媒層形成インクAとして、フェロセン0.1gをARが1.1meq./gであるテトラフルオロエチレンに基づく重合単位と $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ に基づく重合単位とからなる共重合体の6%エタノール溶液8g中に分散させ、そこに40質量%白金担持カーボン1.4gとイオン交換水8gを攪拌しながら添加した液を調製した。

【0041】次に、カソードのガス拡散層として、撥水性カーボクロス（繊維織布）を撥水性カーボン粉末層（カーボンブラックとPTFEの混合物）で目詰めた厚さ300 $\mu$ mものを用意した。また、高分子電解質膜

として、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体からなるイオン交換膜（商品名：フレミオンHR、旭硝子社製、AR=1.10 meq./g、乾燥膜厚50.0  $\mu$ m）を用意した。更にアノードとして、市販のガス拡散電極（商品名：ELAT、E-TEK社製、白金の担持量：0.50 mg/cm<sup>2</sup>、層厚：400  $\mu$ m）を用意した。

【0042】次に、触媒層形成用の触媒層形成インクAを上記カーボクロスの撥水性カーボン粉末層側に層厚が12.0  $\mu$ mとなるように塗布して乾燥させて触媒層を形成したガス拡散電極を作製した。次に、作製したカソード用ガス拡散電極は、アノードとともに、有効電極面積が25 cm<sup>2</sup>となるように切り出した。

【0043】次に、上記のようにして作製したアノード及びカソードと、高分子電解質膜を、以下のようにして接合し、いわゆる電極・膜接合体を作製した。すなわち、カソード及びアノードを触媒層形成インクが塗布された面を内側に向けて対向させ、その間に高分子電解質膜を挟み込んだ状態でホットプレスを行い接合させた。

【0044】ここで、作製したカソード用ガス拡散電極について、触媒層中の白金担持量は0.5 mg/cm<sup>2</sup>であり、フェロセンと白金触媒との含量に対するフェロセンの割合は16モル%であった。

【0045】（実施例2及び3）実施例2についてはフェロセンの代りにクロモセンを100 mg使用し、実施例3についてはフェロセンの代りにヘキサデカクロル鉄

（I1）フタロシアニン450 mgを使用した以外は実施例1と同様にして表1に示すカソード触媒層構造を有する電極・膜接合体を得た。

【0046】（比較例1～4）比較例1と比較例2についてはフェロセンの添加量をそれぞれ5 mg、400 mgとし、比較例3についてはフェロセンを使用せず、比較例4についてはフェロセンの代りにコバルトテトラフェニルポルフィリン300 mgを使用した以外は実施例1と同様にして表1に示すカソード触媒層構造を有する電極・膜接合体を得た。

【0047】【電池特性試験】上記の実施例1～実施例3、比較例1～比較例4の各単位セル（電極・膜接合体）にセパレータを装着して測定セルとし、カレントパルスジェネレータ（高砂製作所社製、FK400L及びEX750L）を用いてカレントインタラプタ法による電池特性試験を行った。測定条件は、水素導入口圧力：0.15 MPa、空気導入口圧力：0.15 MPa、測定セルの作動温度：80℃とし、作動前の開回路電圧を測定し、その後、電流密度：0.2 A/cm<sup>2</sup>及び1.0 A/cm<sup>2</sup>とした場合における起動初期の（測定開始から約250分後）各測定セルの端子間電圧を測定した。なお、この作動条件において水素利用率が70%、空気利用率が40%となるように水素ガス及び空気の流量を調節した。

【表1】

	カソード触媒層			電池特性		
	貴金属触媒	金属錯体	{金属錯体の物質質量/(金属錯体の物質質量+貴金属触媒の物質質量)} ×100 (モル%)	開回路電圧 /mV	起動初期の電池電圧 /mV at 0.2A/cm <sup>2</sup>	起動初期の電池電圧 /mV at 1.0A/cm <sup>2</sup>
実施例1	Pt	フェロセン	16.0	960	790	620
実施例2	Pt	クロモセン	16.0	960	780	600
実施例3	Pt	ヘキサデカクロル鉄(II)フタロシアニン	12.0	970	780	600
比較例1	Pt	フェロセン	0.9	920	740	560
比較例2	Pt	フェロセン	43.0	940	720	510
比較例3	Pt	不使用	0.0	910	740	550
比較例4	Pt	コバルトテトラフェニルポルフィリン	13.0	920	740	550

【0048】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の固体高分子型燃料電池によれば、カソードにおける酸素還元反応

過電圧が十分に低減される。従って、優れたカソード分極特性を有し、高い電池出力を得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 柳沢 栄治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4G069 AA15 BA18 BA24A BA24B  
BC58A BC58B BC66A BC66B  
BC75A BC75B BE22A BE22B  
BE34A BE34B CC32  
5H018 AA06 AS03 EE02 EE03 EE16  
EE18 HH05  
5H026 AA06 EE02 EE08 EE17 EE19  
HH05

**CATALYST FOR OXYGEN REDUCTION****Publication number:** JP57063137**Publication date:** 1982-04-16**Inventor:** SUGA NOBUHIKO; AKASHI HIROYASU**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND**Classification:**

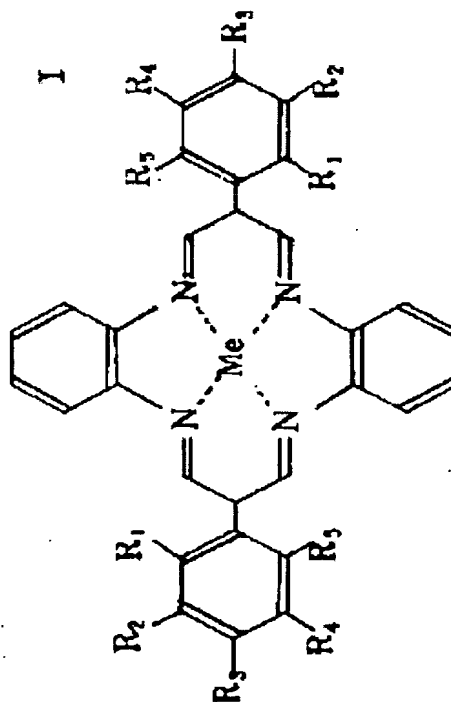
**- International:** B01J31/22; C07F13/00; C07F15/00; H01M4/90;  
B01J31/16; C07F13/00; C07F15/00; H01M4/90; (IPC1-  
7): B01J31/22; C07F13/00; C07F15/00; H01M4/90

**- european:****Application number:** JP19800139056 19801004**Priority number(s):** JP19800139056 19801004

Report a data error here

**Abstract of JP57063137**

**PURPOSE:** To obtain a catalyst which lowers reduction overvoltage of oxygen other than platinum and is of a long life by using the metal complex having specific structure as a catalyst for oxygen reduction. **CONSTITUTION:** The metal complex of a compound having the structure of the general formulal (where R1-5 may be either the same or different, H, F, alkyl R3 groups of 1-22 carbon number, central Me is Co, Fe, Ni or Mn) is used as the catalyst for oxygen reduction used for cathodes electrodes, etc. This catalyst lowers the reduction overvoltage of oxygen except platinum, is long in life and is of high activity.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide